



(19)

(11) Publication number:

Generated Document.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(21) Application number: 11370645

(51) Intl. Cl.: C09K 3/00 C08L101  
C11D 1/88 C11D 1/  
C11D 17/00

(22) Application date: 27.12.99

(30) Priority:

(43) Date of application 03.07.01  
publication:(84) Designated  
contracting states:

(71) Applicant: LION CORP

(72) Inventor: MARUYAMA TAKI  
SHIMIZU YOSHIO  
KOMATSU MASAI

(74) Representative:

(54) ANTIFOULING  
COMPOSITION

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an aqueous antifouling composition capable of exhibiting antifouling properties by allowing an active ingredient present in the composition system to be adsorbed on an objective surface while preventing the active ingredient from being flowed out by rinse even in a washing step accompanied by the rinse with water.

**SOLUTION:** This aqueous antifouling composition contains an amphoteric polyelectrolyte. The amphoteric polyelectrolyte contains a quarternary ammonium group or a tertiary

amino group. The aqueous antifouling composition is a detergent composition for a hard surface. The method of antifouling treatment is characterized in that the amphoteric polyelectrolyte is adsorbed on the surface, and the resultant surface is brought into contact with water to form a water screen.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181601

(P2001-181601A)

(43) 公開日 平成13年7月3日(2001.7.3)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>           | 識別記号  | F I            | キーワード*(参考)        |
|-------------------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 0 9 K 3/00                        | 1 1 2 | C 0 9 K 3/00   | 1 1 2 Z 4 H 0 0 3 |
| C 0 8 L 101/12                      |       | C 0 8 L 101/12 | 4 H 0 2 0         |
| C 0 9 K 3/18                        |       | C 0 9 K 3/18   | 4 J 0 0 2         |
| C 1 1 D 1/88                        |       | C 1 1 D 1/88   | 4 J 0 3 8         |
| 1/90                                |       | 1/90           |                   |
| 審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁) 最終頁に続く |       |                |                   |

(21) 出願番号 特願平11-370645  
(22) 出願日 平成11年12月27日(1999. 12. 27)

(71) 出願人 000006769  
ライオン株式会社  
東京都墨田区本所1丁目3番7号  
(72) 発明者 丸山 貴信  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内  
(72) 発明者 清水 喜雄  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内  
(74) 代理人 100059959  
弁理士 中村 稔 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 防汚組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 水で濯ぎをともしうような洗浄工程においても、組成系中にある有効成分が、濯ぎによって流されず、対象面に吸着して防汚性を発現する水性防汚組成物を提供すること。

【解決手段】 両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物。両性高分子電解質が、第4級アンモニウム基、又は第3級アミノ基を含有する。この水性防汚組成物は、硬表面用洗浄剤組成物である。両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物。

【請求項 2】 両性高分子が第 4 級アンモニウム基、又は第 3 級アミノ基を有する請求項 1 に記載の水性防汚組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物。

【請求項 4】 両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性防汚組成物に関するものである。より具体的には、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、硬表面などに対する防汚性を高める組成物が開発されている。例えば、浴槽や流し台などの表面は、皮脂やスカム等の汚れが付きやすく、特に浴槽は、喫水面への汚れの吸着が多く、水を抜いた後の喫水面のざらつきが著しい。また、水をぬいてから長時間放置した場合、吸着した汚れが落ちづらくなるため、変色の原因になったり、ざらつきが残る場合もある。このようなことから、種々の表面に対する防汚性を高める開発がなされている。これに関連する文献として、特開平 6-279687 号公報には、ポリフルオロアルキル基含有の（メタ）アクリレートが重合した単位、ブロック化されたイソシアネート基含有の（メタ）アクリレートが重合した単位及びポリオキシアルキレン鎖含有の（メタ）アクリレートが重合した単位を有する重合体が開示されている。また、特開平 8-41416 号公報には、フッ素系共重合体と水溶性ポリエーテル変性シリコンオイルを配合してなるフッ素樹脂塗料用組成物が開示されている。また、特開平 11-21511 号公報には、アクリルシリコンと光触媒性酸化物を含有する表面層を形成している光触媒性親水性部材が開示されている。

【0003】また、特開平 6-17007 号公報には、マクロモノマー、長鎖ポリヒドロキシ化合物、及び有機イソシアネートを反応させて得られるポリウレタンプレポリマーと多官能有機アミノ化合物とから得られる水性艶出し組成物が開示されており、特開平 9-137119 号公報には、ポリオール、アルコキシシラン、アルキルシリケート及びポリイソシアネートが配合された非汚染塗料組成物が開示されている。更に、特開平 9-273079 号公報には、濡れた状態にある繊維製品に適用される防汚剤組成物であって、当該防汚剤組成物を適用後水で濯がずそのまま乾燥するポリマーを含有する防汚剤組成物が開示されており、特開平 10-7742 号公報には、フルオロシリコンオ

リゴマーを含有する機能性付与剤が開示されている。このように、防汚剤組成物については種々の開発がなされているが、例えば、浴槽や流し台などの表面を処理する防汚剤組成物としては、水で濯ぎを行った後防汚性が付与されるのみならず、入浴時や炊事の際の水では有効成分が流れ落ちず、防汚機能を発揮し、入浴後にお湯を抜いたときにざらつきがなく、その有効成分はその後の洗浄剤を用いた洗浄により脱離されて、再度新しい有効成分膜が形成されることが望まれる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、水で濯ぎをともなうような洗浄工程においても、組成系中にある有効成分が、濯ぎによって流されず、対象面に吸着して防汚性を発現する水性防汚組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物を提供することを目的とする。更に、本発明は、上記のような防汚性が発揮されるような防汚処理方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の高分子を水性汚染組成物中に含有させることにより上記課題を解決するに至った。即ち、本発明は、両性高分子電解質を含有する水性防汚組成物を提供する。また、本発明は、かかる水性防汚組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物を提供する。また、本発明は、両性高分子電解質を表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることを特徴とする防汚処理方法を提供する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】まず、本発明に用いられる両性高分子電解質としては、例えば、アニオン性ビニルモノマー単位（a）とカチオン性ビニルモノマー単位（b）とを共重合したものが挙げられる。また、それ以外のモノマー単位として、更に、疎水性ビニルモノマー単位（c）、非イオン性の親水性モノマー単位（d）を用いて共重合した両性高分子電解質であってもよい。更に、本発明における両性高分子電解質は、同一モノマー中に、カチオン基とアニオン基を有するモノマーからなってもよく、これは、上記モノマー単位（c）及び／又は（d）を含んでもよい。アニオン性ビニルモノマー単位（a）としては、例えば、カルボキシル基含有ビニルモノマー及びスルホン基含有ビニルモノマーが挙げられる。カルボキシル基含有モノマー単位的具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、3-ブテン酸、3-メチルブテン酸、4-ペンテン酸、4-メチル-4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、5-メチル-5-ヘキセン酸、8-オクテン酸、8-メチル-8-オクテン酸、11-ドデケン酸、11-メチル-11-ドデケン酸、15-ヘキサデケン酸、15-メチル-15-ヘキサデケン酸等が挙げられる。また、スルホン基含有モノマー単位的具体例としては、アクリルアミドメタ

ンスルホン酸、アクリルアミドエタンスルホン酸、メタンスルホン酸アクリレート、エタンスルホン酸アクリレート、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸等が挙げられる。また、これらのカルボキシル基及びスルホン基としては、酸型のみでなく、その塩が含まれる。また、その塩を単独あるいは、酸型と併用して共重合してもよい。カルボキシル基含有モノマー又はスルホン基含有モノマーの塩としては、それぞれのアルカリ金属塩、アンモニウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。また、得られる共重合体のカルボキシル基又はスルホン基含有モノマー単位をアルカリ剤で中和して本発明の高分子としてもよい。なお、本発明の両性高分子電解質においては、アニオン性ビニルモノマー単位 (a) が、3～80質量%含まれているのが好ましく、より好ましくは5～70質量%であり、さらに好ましくは10～65質量%である。

【0007】また、カチオン性ビニルモノマー単位 (b) としては、3級アミノ基又は4級アンモニウム基を有するカチオン性ビニルモノマーが挙げられる。このモノマーのカウンターアニオンとしてはハロゲン、硫酸化物、砒酸、クエン酸等が好ましく、より好ましくは塩化物、臭化物である。具体的には、塩化ジメチルアミノエチルアクリレート、塩化ジメチルアミノエチルメタアクリレート、塩化ジメチルアミノエチルアクリルアミド、塩化ジエチルアミノエチルアクリレート、塩化ジエチルアミノエチルメタアクリレート、塩化ジエチルアミノエチルアクリルアミド、塩化ジメチルアミノプロピルアクリレート、塩化ジメチルアミノプロピルメタアクリレート、塩化ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、塩化トリメチルアミノエチルアクリレート、塩化トリメチルアミノエチルメタアクリレート、塩化トリメチルアミノプロピルアクリレート、塩化トリメチルアミノプロピルメタアクリレート、塩化トリエチルアミノエチルアクリレート、塩化1-トリメチルアミノ-2-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、[3-(メタアクリルアミノ)プロピル] トリメチルアンモニウムクロライド等が挙げられる。なお、本発明の両性高分子電解質においては、カチオン性ビニルモノマー単位 (b) が、20～97質量%含まれているのが好ましく、より好ましくは30～

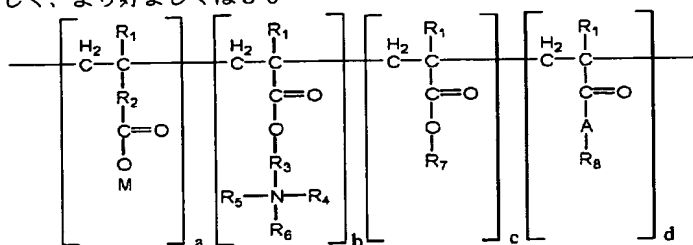
95質量%であり、さらに好ましくは35～90質量%である。

【0008】疎水性ビニルモノマー単位 (c) としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、デシルアクリレート、デシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。なお、本発明の両性高分子電解質においては、疎水性ビニルモノマー単位 (c) が、0～25質量%含まれているのが好ましく、より好ましくは0～20質量%である。

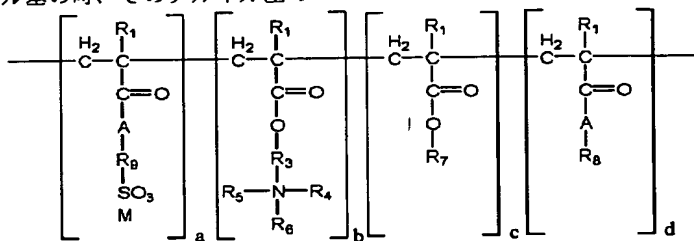
【0009】非イオン性の親水性モノマー単位 (d) としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、ポリエチレングリコールアクリレート (エチレンオキシドの重合度1～30)、ポリエチレングリコールメタクリレート (エチレンオキシドの重合度1～30)、メトキシポリエチレングリコールアクリレート (エチレンオキシドの重合度2～30)、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (エチレンオキシドの重合度2～30) 等が挙げられる。なお、本発明の両性高分子電解質においては、非イオン性の親水性モノマー単位 (d) が、0～25質量%含まれているのが好ましく、より好ましくは0～20質量%である。

【0010】本発明における両性高分子電解質は、上記 (a)～(d) 成分のランダム (コ) ポリマー又はブロック (コ) ポリマーであってもよい。本発明における両性高分子電解質の具体例としては、以下の化合物 (a1) 及び (a2) が挙げられる。なお、化合物 (a1) は、アニオン性ビニルモノマーのアニオン基がカルボキシル基である化合物であり、化合物 (a2) は、アニオン性ビニルモノマーのアニオン基がスルホン基である化合物である。

【0011】化合物 (a1)



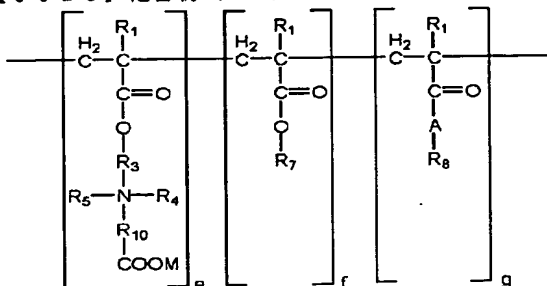
【0012】ここで各モノマー単位中の $R_1$ は水素、あるいは $C_1 \sim C_3$ のアルキル鎖を示す。(a)アニオン性ビニルモノマー単位の $R_2$ は $C_0 \sim C_{15}$ のアルキル基を示し、 $M$ は水素、アルカリ金属塩又はアンモニウム誘導体を示し、あるいはこれらの混合物を示す。カチオン性ビニルモノマー単位の $R_3$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基、あるいは $C_6$ のシクロヘキシル基、フェニル基を示す。 $R_4$ 、 $R_5$ は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基あるいはヒドロキシアルキル基を示し、 $R_6$ は水素又は $C_1 \sim C_3$ のアルキル基を示す。 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ が同時にアルキル基の時、そのアルキル基の\*



【0014】ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $A$ 及び $M$ は化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_9$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基を示し、炭素鎖状に水酸基を1つ以上含んでも良い。上記化合物(a1)及び(a2)の組成比 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ は $(a+b)/(c+d)$ が100~50/0~50質量%を示すのが好ましく、より好ましくは100~60/0~40質量%である。 $a/b$ の比は20~80/80~20モル%であるのが好ましく、より好ましくは30~60/60~30モル%である。 $c$ と $d$ はそれぞれ0~25質量%を示すのが好ましく、より好ましくは0~20質量%である。

【0015】また、同一モノマー中に、カチオン基とアニオン基を有するモノマーからなる両性高分子電解質としては、次の化合物(a3)及び(a4)が挙げられる。

【0016】化合物(a3)

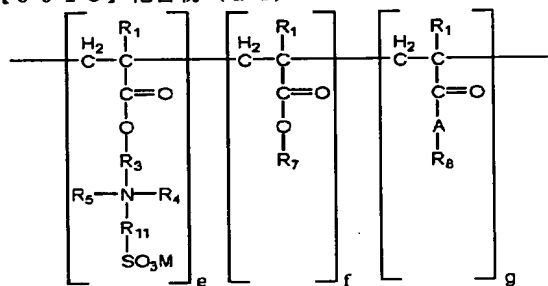


【0017】ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $A$ 及び、 $M$ は化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_{10}$ は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、又は水酸基を1つ以上含む構造を有していても良い。

\*長さは同じでも、異なっても良い。(c)疎水性ビニルモノマー単位の $R_7$ は $C_1 \sim C_{15}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基又はアルケニレン基、あるいは $C_6$ のシクロヘキシル基、フェニル基を示す。(d)非イオン性の親水性モノマー単位の $A$ は酸素原子又はNHを示し、 $R_8$ は $A$ がNHの時には水素原子であり、 $R_8$ は $A$ が酸素の時には、 $(CH_2CH_2O)_nB$ で示される。ここで、 $n$ が1の時には $B$ は水素原子であり、 $n$ が2以上30以下の時には $B$ は水素原子又は $CH_3$ を示す。

【0013】化合物(a2)

20 【0018】化合物(a4)



30 ここで各モノマー単位の、 $R_1$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $A$ 及び $M$ は化合物(a1)の場合と同一であり、 $R_{11}$ は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、又は水酸基を1つ以上含む構造を有していても良い。

【0019】上記化合物(a3)及び(a4)の組成比 $e$ 、 $f$ 、 $g$ について、 $e/(f+g)$ は100~50/0~50質量%を示すのが好ましく、より好ましくは100~60/0~40質量%である。ベタイン部含有モノマーのベタイン化率(化合物a3の $R_{10}-COOM$ 、あるいは化合物a4の $R_{11}-SO_3M$ のアミン部への付加率、 $R_{10}-COOM/N$ (モル%)、 $R_{11}-SO_3M/N$ (モル%))は40モル%以上を示し、より好ましくは45モル%以上を示す。 $f$ と $d$ はそれぞれ0~25質量%を示し、より好ましくは0~20質量%を示す。本発明で用い得る前記化合物(a3)のベタイン部含有モノマー単位のカルボン酸基は酸型のみでなく、その塩を使用しても良く、その塩を単独あるいは、酸型と併用して共重合体してもよい。カルボン酸基の塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等を用いることができる。また、得られる共重合体のカルボン酸基

をアルカリ剤で中和して本発明の高分子としてもよい。

4級アンモニウム塩のカチオン部のカウンターアニオンとしては、ハロゲンが挙げられ、好ましくは塩化物、臭化物である。具体的には、例えば、N-アクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-アクリロイルアミノプロピルN、N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-メタクリロイルアミノプロピルN、N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート等が挙げられる。

【0020】本発明で用いる前記化合物(a4)のベタイン部含有モノマー単位のスルホン酸基は酸型のみでなく、その塩を使用しても良く、その塩を単独あるいは、酸型と併用して共重合体してもよい。スルホン酸基の塩としては、例えば、アルカリ金属塩、アンモニア、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等を用いることができる。また、得られる共重合体のスルホン酸基をアルカリ剤で中和して本発明の高分子としてもよい。4級アンモニウム塩のカチオン部のカウンターアニオンはハロゲンであれば何でもよく、好ましくは塩化物、臭化物である。具体的には、例えば、N-アクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-(ヒドキシ)プロパンスルホネート、N-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-(ヒドキシ)プロパンスルホネート、N-アクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-プロパンスルホネート、N-メタクリロイルオキシエチルN、N-ジメチルアンモニウムN-プロパンスルホネート等が挙げられる。

【0021】本発明に用い得る両性高分子電解質としては、少なくとも1000以上の質量平均分子量を示すものが好ましく、より好ましくは2000~8000000であり、さらに好ましくは2000~7000000である。また、上述のような両性高分子電解質は、例えば、従来公知の溶液重合、バルク重合、沈殿重合法等の重合法で重合することにより製造することができる。重合温度は用いる溶媒により異なるが、一般には30~100℃であるのが好ましく、重合時間は3~24時間であるのが好ましい。この際、重合開始剤として、従来公知の各種のものを使用することができ、ラジカル重合を開始する能力を有するものであれば特に制限はなく、例えば、過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジバレントリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等が挙げられ、アゾ化合物が好ましい。また、本発明に用い得る両性高分子電解質としては、上述のものの他に、蛋白質が挙げられる。両性高

分子電解質性の蛋白質であれば特に制限されないが、具体的には、例えばアルブミン等が挙げられる。

【0022】本発明の水性防汚組成物においては、上述のような両性高分子電解質を単独で含ませることができるが、複数を併用することもできる。水性防汚組成物における両性高分子電解質の濃度は、0.01~30%であるのが好ましく、より好ましくは0.01~20%である。残部は水であるのが好ましい。本発明の水性防汚剤組成物は、粒状、ゲル状、液体のいずれの形態でも良いが、使用時の簡便さから、液体であることが好ましい。また、本発明においては、上述の水性防汚剤組成物を含有する硬表面用洗浄剤組成物を調製することにより、防汚性や吸着性に加え、洗浄性を付与することができる。このような硬表面用洗浄剤組成物には、例えば、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等の界面活性剤のほか、可塑剤(エチルカルビトール等)、キレート剤(EDTA等)、溶剤(エタノール等)、pH調整剤(クエン酸等)及び香料などを併用することができる。この際、アニオン界面活性剤及び/又はノニオン界面活性剤を硬表面用洗浄剤中に0.1~10%含有させるのがよい。

【0023】また、本発明においては、両性高分子電解質を、対象表面に吸着させた後、水と接触させて、水膜を形成させることにより、防汚性を付与することができる。この際、対象表面としては、FRP板(強化プラスチック)、ステンレスホーロー(ガラス)、人工大理石、ABS樹脂、ポリプロピレン板、ポリエチレン板等が挙げられる。また、水膜とは、対象面上に水の層を形成することを指す。このような防汚処理方法は、上述の本発明の水性防汚組成物又は硬表面用洗浄剤組成物を用いて行うのが好ましい。

【0024】

【発明の効果】本発明により、水で濯ぎをとまなうような洗浄工程においても、組成系中にある有効成分が、濯ぎによって流されず、対象面に吸着して防汚性を発現させることが可能となった。

【0025】

【実施例】以下実施例を用いて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。本実施例1~14は、次の14種類の両性高分子電解質を用いて行った。両性高分子電解質1~13については、以下に記載の重合方法により製造した。なお、以下の質量%の計算はアニオン性モノマー、あるいはベタイン部のアニオン基を酸型として計算した。

1; アクリル酸/トリメチルアミノエチルメタクリレート=26/74(質量%) (50/50(モル%))

2; メタクリル酸/ジメチルアミノエチルメタクリレート/t-ブチルメタクリレート=25/69/6(質量%)

3; アクリルアミドプロパンスルホン酸/ジメチルアミノエチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート=39.4/

55.6/5 (質量%)

4; メタクリル酸/ジメチルアミノエチルメタクリレート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=23)) メタクリレート=30/54.8/15.2 (質量%)

5; アクリル酸/トリメチルアミノエチルメタクリレート/エチルメタクリレート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=23)) メタクリレート=18.8/66.2/5/10 (質量%)

6; ポリN-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート

7; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート/t-ブチルメタクリレート=98/2 (質量%)

8; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=9)) メタクリレート=95/5 (質量%)

9; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート/エチルメタクリレート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=9)) メタクリレート=90/2/8 (質量%)

10; ポリN-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN- (ヒドキシ) プロパンスルホネート

11; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN- (ヒドキシ) プロパンスルホネート/t-ブチルメタクリレート=98/2 (質量%)

12; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN- (ヒドキシ) プロパンスルホネート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=9)) メタクリレート=95/5 (質量%)

13; N-メタクリロイルオキシエチルN, N-ジメチルアンモニウムN- (ヒドキシ) プロパンスルホネート/エチルメタクリレート/メトキシ (エチレンオキシ (EO=9)) メタクリレート=90/2/8 (質量%)

14; アルブミン (東京化成 (株) 製)

#### 【0026】重合方法

##### 両性高分子電解質2の重合

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに、メタクリル酸13g、ジメチルアミノエチルメタアクリレート35.6g、t-ブチルアクリレート3.1g、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピロニトリル) 0.3g、エチルアルコール100gを仕込み、窒素を吹き込みながら、室温で30分攪拌した。反応系を75℃に昇温し6時間反応させた。生成物を反応器から取り出し、溶媒を減圧濃縮して、除去することにより高分子の固体を得た。この固体を溶解させ、7日間透析した。その水溶液を濃縮し、凍結乾燥して両性高分子49gを得た。得られた高分子の質量平均分子量は20万であった。両性高分子電解質1、4、5も上記と同様の重合方法により製造した。

#### 【0027】両性高分子電解質3の重合

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸14.4g、ジメチルアミノエチルメタアクリレート20.4g、n-ブチルアクリレート1.8g、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピロニトリル) 0.2g、N,N-ジメチルホルムアミド100gを仕込み、窒素を吹き込みながら、室温で30分攪拌した。反応系を70℃に昇温し6時間反応させた。生成物を反応器から取り出し、エタノールで再沈澱させることにより高分子の固体を得た。この固体を溶解させ、7日間透析した。その水溶液を濃縮し、凍結乾燥して両性両親媒性高分子34gを得た。得られた高分子の質量平均分子量は18万であった。

#### 【0028】両性高分子電解質7 (ベタイン構造) の重合

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに、ジメチルアミノエチルメタアクリレート49g、t-ブチルアクリレート1.4g、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピロニトリル) 0.31g、エチルアルコール100gを仕込み、窒素を吹き込みながら、80℃で4時間反応を行った。次に、得られた重合反応液に、エタノール70gにプロモ酢酸47.4gを溶解した液を加えて、十分に攪拌した後、エタノール100gに水酸化カリウム15gを溶解した溶液を滴下ロートにて滴下し、さらに窒素気流下にて5時間、80℃にて両性化反応を行った。反応後、室温まで冷却静置し濾過して沈殿物を除去し、減圧乾燥にて溶媒を除き、固形分64g得た。得られた高分子の質量平均分子量は12万であった。また、この両性共重合体において、そのカルボキシメチル部位の結合率は、共重合体に含まれる全窒素原子に体するモル比で、100%であった。両性高分子電解質6、8、9も上記と同様の重合方法により製造した。

#### 【0029】両性高分子電解質11 (ベタイン構造) の重合

冷却還流管、滴下ロート、温度計、窒素導入管及び攪拌装置を取り付けたセパラブルフラスコに、ジメチルアミノエチルメタアクリレート49g、t-ブチルアクリレート1.9g、2,2'-アゾビス (2-メチルプロピロニトリル) 0.31g、エチルアルコール100gを仕込み、窒素を吹き込みながら、80℃で4時間反応を行った。次に、得られた重合反応液に、エタノール/水 (=50/50質量比) 70gに2-ヒドロキシ-3-プロパンスルホン酸ナトリウム67.5gを溶解した液を加えて、十分に攪拌した後、さらに窒素気流下にて5時間、80℃にて両性化反応を行った。反応後、室温まで冷却静置し濾過して沈殿物を除去し、減圧乾燥にて溶媒を除き、固形分93g得た。得られた高分子の質量平均分子量は11万であった。また、この両性共重合体において、そのスルホベタイン部位の結合率は、共重合体に含まれる全窒素原子に体するモル比で、100%であった。両性高分子電解質10、12、13も上記と同様の重合



方法により製造した。

【0030】上述の両性高分子電解質1～14（実施例1～14）、アクリル酸（日本純薬（株）製AC-30S：比較例1）及びカチオン化セルロース（ライオン（株）製KGP：比較例2）を用いて、表1に記載の成分、濃度に従って硬表面用洗浄剤組成物を製造した。なお、比較例3では、両性高分子電解質を用いなかった。このようにして調製した各組成物の吸着性、防汚性、仕上がり感を次の評価法により評価した。結果を表1に記載する。

【0031】吸着性（高分子による表面の親水化）

各組成物をFRP板、10cm×10cmの面積に調製液0.5gを塗布し、水で十分濯いだ後、表面が親水化されているかどうかを、表面の水濡れ性で評価した。

○；表面が1分以上、水で濡れた状態ができる（良く親水化されている）。

△；水で濡れた状態が10秒間以下しかできない（あまり親水化されていない）。

×；水が流れ落ち、水で濡れた状態ができない（親水化されていない）。

【0032】防汚性

汚垢【人工皮脂0.05%（オレイン酸45%、トリオレイン25%、ステアリン酸19.5%、スクワレン4%、流動パラ \*

\*フィン4%、コレステロール2.5%）、カーボン0.003%、脂肪酸石鹸カルシウム（C14/C16=50/50%）0.003%】を用い、お風呂の材質として「FRP板、面積10cm×10cm」、流し台の材質として「ステンレス（SUS-316）、面積10cm×10cm」に対して、調製液0.5gを塗布し、水で十分濯いだ後、以下の4段階で防汚性を評価した。

◎；両素材とも汚れが付かない

○；両素材ともほとんど汚れが付かない

△；両素材ともやや汚れが付く

10 ×；両素材とも非常に汚れが付く

【0033】仕上がり感

10人のパネラーがサンプルを家庭に持ち帰り、各家庭の「お風呂の浴槽（材質/人；FRP6人、ステンレス製2人、ホーロー1人、人工大理石1人）」、洗浄剤として使用し、入浴後、お湯を抜いた後の喫水面のざらつき感を本発明の組成物と市販品を比較し、下記の4段階で評価した。

◎；ざらつきを感じ無い

○；ざらつきをほとんど感じ無い

20 △；ざらつきをやや感じた

×；ざらつきを非常に感じた

【0034】表1

| 成分（重量%）                        | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| 高分子1                           | 0.1  | 0.3  | 0.5  | 1.0  |
| ドデシルベンゼンスルホン酸Na                | 2.0  | 2.0  | 2.0  | 2.0  |
| 塩化ドデシルトリメチル                    | —    | 0.1  | —    | 0.1  |
| ポリオキシエチレン(30)ラウリルエーテル          | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
| N,N-ジメチル-N'-ドデシル-N-カルボキシアモニウム塩 | 0.1  | —    | 0.1  | 0.1  |
| 脂肪酸リウム（C12）                    | 0.5  | 1.0  | 0.5  | 1.5  |
| EDTA                           | 2.0  |      |      |      |
| クエン酸                           | 2.0  |      |      |      |
| エタノール                          | 1.0  |      |      |      |
| 水                              | 残部   |      |      |      |
| 吸着性                            | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 防汚性                            | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |
| 仕上がり感                          | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    |

【0035】以下の表2、3、4の実施例及び比較例の組成は高分子化合物の種類と量、水の量以外は、実施例1

と同様とした。

表2

13

14

| (重量%)    | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (高分子化合物) | 高分子 2 | 高分子 3 | 高分子 4 | 高分子 5 | 高分子 6 |
| 濃度       | 0. 3  | 0. 5  | 0. 3  | 0. 5  | 0. 5  |
| 水        | 残部    |       |       |       |       |
| 吸着性      | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 防汚性      | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     |
| 仕上がり感    | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     | ◎     |

【0036】表3

| (重量%)    | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 | 実施例 13 | 実施例 14 |
|----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| (高分子化合物) | 高分子 7  | 高分子 8  | 高分子 9  | 高分子 10 | 高分子 11 |
| 濃度       | 0. 3   | 0. 5   | 0. 3   | 0. 5   | 0. 5   |
| 水        | 残部     |        |        |        |        |
| 吸着性      | ○      | ○      | ○      | ○      | ○      |
| 防汚性      | ◎      | ◎      | ◎      | ◎      | ◎      |
| 仕上がり感    | ◎      | ◎      | ◎      | ◎      | ◎      |

【0037】表4

比較例には高分子として、アクリル酸（日本純薬（株）  
社製AC-30S）、カチオン化セルロース（ライオン（株）

製KGP）を用い同様に行った。高分子0%：吸着性、防  
汚性、仕上がり感とも×。

| (重量%)    | 実施例 15 | 実施例 16 | 実施例 17 | 比較例 1 | 比較例 2   | 比較例 3 |
|----------|--------|--------|--------|-------|---------|-------|
| (高分子化合物) | 高分子 12 | 高分子 13 | 高分子 14 | ポリリル酸 | 好化セルロース | —     |
| 濃度       | 0. 3   | 0. 5   | 0. 5   | 0. 5  | 0. 5    | 0     |
| 水        | 残部     |        |        |       |         |       |
| 吸着性      | ○      | ○      | ○      | ×     | ×       | ×     |
| 防汚性      | ◎      | ◎      | ◎      | ×     | ×       | ×     |
| 仕上がり感    | ◎      | ◎      | ◎      | ×     | ×       | ×     |

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C11D 3/37

17/00

// C09D 5/16

201/02

識別記号

CEA

FI

C11D 3/37

17/00

C09D 5/16

201/02

テマコド（参考）

CEA

(72) 発明者 小松 正典

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ  
ン株式会社内

Fターム(参考) 4H003 AD02 AD04 BA12 DA05 EB30

FA06

4H020 AA06 AB02 AB07

4J002 BG011 BG071 BG081 BG131

FD026 FD317 GH01

4J038 CG021 CG031 CG141 CG181

CH201 CH231 CJ131 GA06

GA08 GA09 GA13 MA08 MA12

NA05 PC02